

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 79100106.8

⑱ Anmeldetag: 15.01.79

⑤① Int. Cl.²: **C 07 C 101/16**
C 07 C 99/00, C 07 D 213/28
//C07C101/26, C07C103/46,
A01N9/20

③① Priorität: 19.01.78 DE 2802211

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.08.79 Patentblatt 79/16

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL

⑦① Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑦② Erfinder: Plath, Peter, Dr.
Berner Weg 24
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑦② Erfinder: Rohr, Wolfgang, Dr.
Gontardstrasse 4
D-6800 Mannheim 1(DE)

⑦② Erfinder: Goetz, Norbert, Dr.
Schoefferstrasse 25
D-6520 Worms(DE)

⑤④ **N-substituierte 2,6-Dialkylaniline und Verfahren zur Herstellung von N-substituierten 2,6-Dialkylanilinen.**

⑤⑦ Neue N-substituierte 2,6-Dialkylaniline und Verfahren zur Herstellung von N-substituierten 2,6-Dialkylanilinen durch Umsetzung von 2,6-Dialkylanilinen mit Carbonylverbindungen und anschließende katalytische Hydrierung mit Wasserstoff.

Die nach dem Verfahren der Erfindung herstellbaren Verbindungen sind wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von Farbstoffen und Schädlingsbekämpfungsmitteln.

EP 0 003 304 A2

N-substituierte 2,6-Dialkylaniline und Verfahren zur
Herstellung von N-substituierten 2,6-Dialkylanilinen

- Die Erfindung betrifft neue N-substituierte 2,6-Dialkyl-
aniline und Verfahren zur Herstellung von N-substituier-
ten 2,6-Dialkylanilinen durch Umsetzung von 2,6-Dialkyl-
anilinen mit Carbonylverbindungen und anschließende katalytische Hydrierung mit Wasserstoff.
- Es ist aus J. Chem. Soc., Band 1961, Seiten 3 303 bis 3 308 bekannt, daß man 2,6-Dimethylanilin und Äthyl- α -brompropionat in Benzoll zu Äthyl- α -(2,6-dimethylanilino)-propionat umsetzen kann. Obwohl die Umsetzungszeit 96 Stunden beträgt, kann nur eine Ausbeute von 37 Prozent erzielt werden. Wie die Chemischen Berichte, Band 22 (1889), Seiten 1 792 bis 1 795, zeigen, ist aber die Ausbeute nahezu quantitativ, wenn die beiden sterisch hindernden Substituenten in 2,6-Stellung fehlen, bzw. mit Anilin als Ausgangsstoff umgesetzt wird. Eine Umsetzung von Anilin im Vergleich zu Ortho-Methylanilin während 12 Stunden bei 120 bis 125°C mit Äthyl-2-chlorpropionat unter Zusatz von Natriumacetat (C.R. Acad. Sc. Paris, Band 264 (Serie C, 1967), Seiten 1 864 bis 1 865) zeigen Ausbeuten von 40 Prozent bezüglich Anilin und 20 Prozent bezüglich Ortho-Methylanilin und damit den Einfluß schon eines

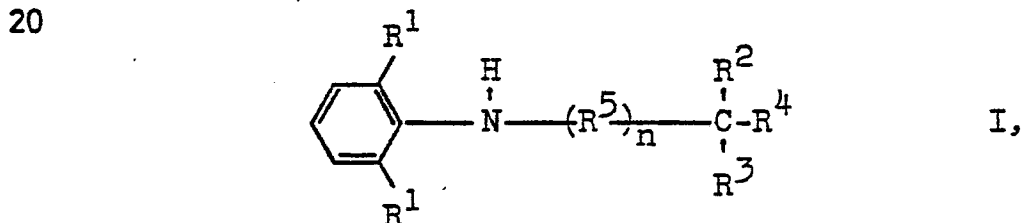
0003304

Ortho-Substituenten. Die gleiche Umsetzung mit der Methyl-
gruppe in Meta- oder Para- anstelle in Ortho-Stellung er-
gibt Ausbeuten von 33 und 57 Prozent. Die Ausbeute wird so-
mit größer, je weiter der Substituent von der Aminogruppe
5 entfernt ist.

Führt man die Umsetzung von 6 g-Mol 2,6-Dimethylanilin mit
18 g-Mol α -Brompropionsäuremethylester unter Zusatz von
6,6 g-Mol Natriumbicarbonat durch, so verbessert sich die
10 Ausbeute nach Angaben in der deutschen Offenlegungsschrift
2 350 944 (Seite 15, Beispiel 1) auf 79,6 Prozent; die Um-
setzungszeit beträgt insgesamt mehr als 19 Stunden.

Alle diese Verfahren sind mit Bezug auf einfachen und wirt-
15 schaftlichen Betrieb, Ausbeute und Aufarbeitung des End-
stoffs unbefriedigend.

Es wurde nun gefunden, daß man N-substituierte 2,6-Dialkyl-
aniline der Formel



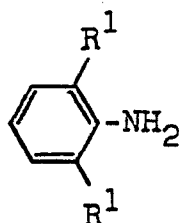
25 worin die einzelnen Reste R^1 , R^2 und R^3 gleich oder ver-
schieden sein können und jeweils einen aliphatischen Rest
bedeuten, R^2 auch ein Wasserstoffatom bezeichnen kann,
 R^4 für den Rest

30 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR}^1 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{C} \quad \text{R}^6 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}^2 \quad \text{O} \end{array}$ steht, worin R^1 und R^2 die vor-
genannten Bedeutungen haben und R^6 einen aliphatischen
Rest bedeutet, R^3 auch, wenn R^4 den Rest

35 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{C} \quad \text{R}^6 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}^2 \quad \text{O} \end{array}$ bezeichnet, für ein Wasserstoffatom stehen

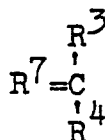
0003304

kann, R^5 einen aliphatischen Rest bedeutet und n 0 oder eine ganze Zahl bezeichnet, durch Umsetzung von aromatischen Aminen mit Carbonylverbindungen und Hydrierung der gebildeten Schiffschen Base, vorteilhaft erhält, wenn man 2,6-Dialkylaniline der Formel



II,

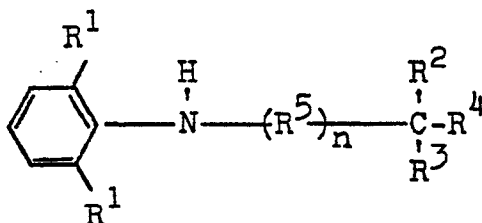
worin R^1 die vorgenannte Bedeutung hat, mit Carbonylverbindungen der Formel



III,

worin R^3 und R^4 die vorgenannte Bedeutung besitzen, R^7 zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom den Rest $O=\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\underset{\underset{\text{H}}{|}}{\text{C}}}$ oder den Rest $O=\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\underset{\underset{\text{H}}{|}}{\text{C}}}-(R^5)_z-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\underset{\underset{\text{R}^3}{|}}{\text{C}}}-R^2$ bedeutet, worin R^2 und R^5 die vorgenannten Bedeutungen besitzen und z 0 oder eine ganze Zahl bezeichnet, umgesetzt und in einem zweiten Schritt die so gebildete Schiffsche Base mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators hydriert.

Weiterhin wurden die neuen N-substituierten 2,6-Dialkylaniline der Formel



I,

0003304

worin die einzelnen Reste R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen Rest bedeuten, R^2 auch ein Wasserstoffatom bezeichnen kann, R^4

5 für den Rest $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR}^1 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{C} \quad \text{R}^6 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}^2 \quad \text{O} \end{array}$ steht,

worin R^1 und R^2 die vorgenannten Bedeutungen haben und R^6 einen aliphatischen Rest bedeutet, R^3 auch, wenn R^4 den

10 Rest $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{C} \quad \text{R}^6 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}^2 \quad \text{O} \end{array}$ bezeichnet, für ein Wasserstoffatom

stehen kann, R^5 einen aliphatischen Rest bedeutet und n 0 oder eine ganze Zahl bezeichnet, wobei, wenn beide Reste R^1 eine Methylgruppe, Äthylgruppe oder Isopropylgruppe oder
 15 der eine Rest R^1 eine Methylgruppe und der andere Rest R^1 eine Äthylgruppe, Isopropylgruppe oder sek.-Butylgruppe bedeuten und wenn gleichzeitig n 0 und R^2 ein Wasserstoffatom und R^4 den Rest $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{OCH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ bezeich-

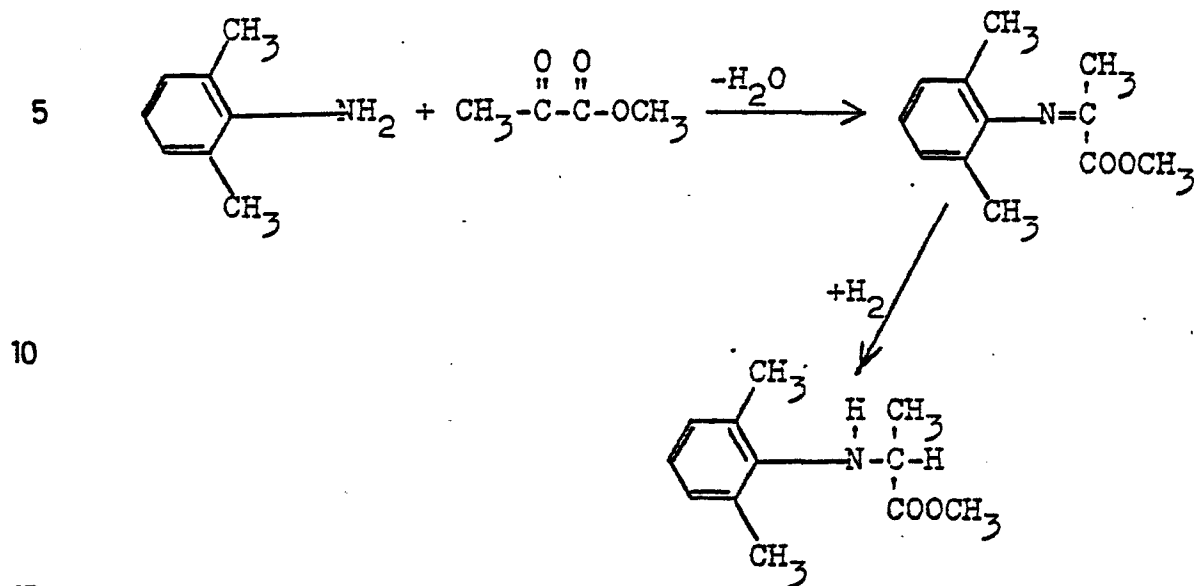
20 nen, R^3 einen aliphatischen Rest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen oder einen durch über ein Heteroatom mit dem Kohlenstoffatom verbundene Substituenten substituierten Methylrest bedeutet, gefunden.

25 Die Umsetzung kann für den Fall der Verwendung von 2,6-Dimethylanilin und Brenztraubensäuremethylester durch die folgenden Formen wiedergegeben werden:

30

35

0003304



Im Hinblick auf die bekannten Verfahren liefert das Verfahren nach der Erfindung auf einfacherem und wirtschaftlicherem Wege N-substituierte 2,6-Dialkylaniline in besserer Ausbeute und Reinheit. Da weder Halogenwasserstoffsäure gebildet noch basische Verbindungen zu ihrer Bindung zugesetzt werden, ist der Betrieb einfacher und werden Abwasserprobleme infolge andernfalls anfallender hoher Salzmen-

20

gen, gerade im industriellen Maßstab, vermieden. Das Verfahren ist umweltfreundlicher. Da beide Stufen der Reaktion rasch verlaufen, ist die Umsetzungszeit beider Stufen insgesamt vergleichsweise kürzer und somit die Raum-Zeit-

25

Ausbeute im Gesamtbetrieb besser. Das Verfahren kann vorteilhaft einbadig durchgeführt werden.

30

Alle diese vorteilhaften Ergebnisse sind im Hinblick auf den Stand der Technik überraschend. Man hätte in Betracht der beiden sterisch hindernden Substituenten in 2- und 6-Stellung eine Behinderung oder die Undurchführbarkeit der Kondensation und Hydrierung erwarten müssen.

35

0003304

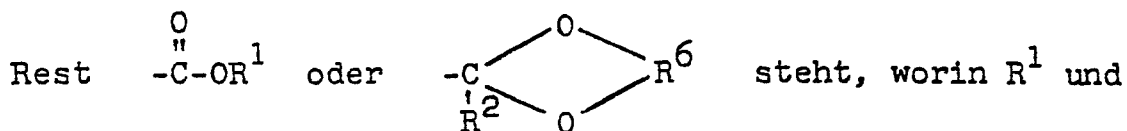
So zeigt J. Am. Chem. Soc., Band 65 (1943), Seiten 1 017
 und 1 018, daß schon 2-Naphthylamin, das in den beiden
 Ortho-Stellungen unsubstituiert ist, bei der Umsetzung mit
 Oxalessigsäureäthylester nur 41 Prozent Ausbeute an der
 5 Schiff'schen Base Diäthyl-2-naphthyliminobernsteinsäureester
 liefert; Die Umsetzungszeit beträgt 48 Stunden. Der End-
 stoff wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert, bevor er
 in einer gesonderten Reaktion zum Diäthyl-2-naphthylamino-
 bernsteinsäureester hydriert wurde. Da bei dem erfindungsge-
 10 mäßigen Verfahren im allgemeinen keine Reinigung der Schiff-
 schen Base stattfindet, sondern einbadig, gegebenenfalls
 unter Austausch der Lösungsmittel von der ersten zur zwei-
 ten Stufe, umgesetzt wird, ist die hohe Ausbeute an rei-
 nem Endstoff auch mit Bezug auf diese Veröffentlichung
 15 überraschend. Im Hinblick auf das Verhalten von Anilinen
 bei der Umsetzung mit Acrylnitril waren ebenfalls zumin-
 dest nur geringe Ausbeuten an dem erfindungsgemäßen End-
 stoff zu erwarten. Denn unsubstituiertes Anilin (Houben-
 Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 11/1, Seite
 20 275) ergibt eine Ausbeute von 53,4 Prozent an β -Anilino-
 propionitril, während Amine, in denen beide Ortho-Stel-
 lungen besetzt sind, überhaupt nicht reagieren.

Ausgangsstoff III kann mit Ausgangsstoff II in stöchiome-
 25 trischer Menge oder im Überschuß jeder Komponenten zur
 anderen, vorteilhaft in einer Menge von 0,8 bis 2, vorzugs-
 wise 1 bis 1,2 Mol Ausgangsstoff III je Mol Ausgangs-
 stoff II umgesetzt werden. Bevorzugte Ausgangsstoffe II
 und III und dementsprechend bevorzugte Endstoffe I sind
 30 solche, in deren Formeln die einzelnen Reste R^1 , R^2 und
 R^3 gleich oder verschieden sein können und jeweils einen
 Alkylrest mit 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoff-
 atomen, bedeuten, R^3 auch für den Rest

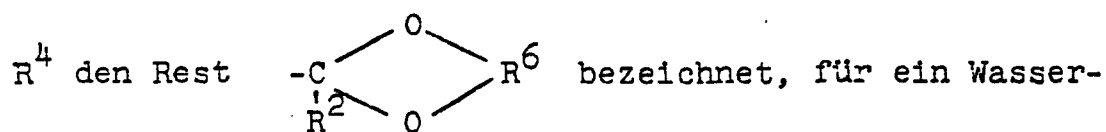
35 $\text{---}(\text{R}^5)_n\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-OR}^1$ stehen kann, worin R^1 die vorgenannte,

0003304

n und R^5 die nachgenannte, bevorzugte Bedeutung besitzen, R^2 auch ein Wasserstoffatom bezeichnen kann, R^4 für den



R^2 die vorgenannten Bedeutungen haben und R^6 einen Alkylenrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, R^3 auch, wenn



stoffatom stehen kann, R^5 einen Alkylenrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet und n und z gleich oder verschieden sein können und jeweils 0, 1, 2 oder 3 bezeichnen, R^7 zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom den Rest $\text{O}=\text{C}$ oder den Rest $\text{O}=\text{C}-\text{H}$ $\text{---}(\text{R}^5)_z\text{---}\text{C}-\text{R}^2$ bedeutet, worin

R^2 , R^5 und z die vorgenannten bevorzugten Bedeutungen besitzen. Ist R^7 die Oxogruppe, sind R^2 ein Wasserstoffatom und n und z 0; bedeutet R^7 zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom den Rest $\text{O}=\text{C}-\text{H}$ $\text{---}(\text{R}^5)_z\text{---}\text{C}-\text{R}^2$, dann ist,

wenn $n = 1$ ist, $z = 0$ und, wenn $n > 1$ ist, $z = n - 1$. Treten im Endstoff I 3 oder 4 Reste R^1 und/oder 2 Reste R^2 auf, so können die einzelnen Reste R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein. Die vorgenannten Reste können noch durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen, z.B. Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiert sein.

Beispielsweise kommen folgende Ausgangsstoffe II in Betracht: 2,6-Dimethyl-, 2,6-Diäthyl-, 2,6-Di-n-propyl-, 2,6-Diisopropyl-, 2,6-Di-n-butyl-, 2,6-diisobutyl-, 2,6-Di-sek.-butyl-, 2,6-Di-tert.-butyl-anilin, 2-Methyl-6-äthyl-, 2-Methyl-6-propyl-, 2-Methyl-6-isopropyl-,

2-Methyl-6-butyl-, 2-Methyl-6-isobutyl-, 2-Methyl-6-sek.-butyl-, 2-Methyl-6-tert.-butyl-anilin, 2-Äthyl-6-propyl-,

0003304

2-Äthyl-6-isopropyl-, 2-Äthyl-6-butyl-, 2-Äthyl-6-isobutyl-,
2-Äthyl-6-tert.-butyl-anilin.

Folgende Ausgangsstoffe III kommen in Frage: 2-Oxopropion-
5 säure-, 2-Oxobuttersäure, 2-Oxovaleriansäure-, 2-Oxocapron-
säure-, 2-Oxocaprylsäure-methylester und entsprechende
Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-,
tert.-Butyl-ester; entsprechende Dimethyl-, Diäthyl-,
Dipropyl-, Diisopropyl-, Dibutyl-, Diisobutyl-, Di-sek.-
10 butyl-, Di-tert.-butyl-ester der Mesoxalsäure, 2-Oxobern-
steinsäure, 2-Oxoglutarsäure, 2-Oxoadipinsäure, 2-Oxopime-
linsäure; entsprechende Mono- oder Diester der mit Bezug
auf die Oxogruppe homologen 2-Formyl-, 2-(2'-Oxoäthyl)-,
2-(3'-Oxopropyl)-verbindungen und diesen Homologen entspre-
15 chende 2-Methyl-, 2-Äthyl-, 2-Propyl-, 2-Isopropyl-, 2-Bu-
tyl-, 2-Isobutyl-, 2-tert.-Butyl-verbindungen; analoge,
anstelle der Estergruppe eine 1,3-Dioxolyl-(2)-, 1,3-Di-
oxyl-(2)-, 2-Methyl-1,3-dioxolyl-(2)-, 2-Äthyl-1,3-dioxo-
lyl(2), 2-Propyl-1,3-dioxolyl-(2), 2-Methyl-1,3-dioxyl-(2),
20 2-Äthyl-1,3-dioxyl-(2)-, 2-Propyl-1,3-dioxyl-(2)-gruppe
tragende Carbonylverbindungen; 2-Formyl-, 2-(2'-Oxoäthyl)-,
2-(3'-Oxopropyl)-1,3-dioxolan, 2-Formyl-1,3-dioxan,
2-(2'-Oxoäthyl)-1,3-dioxan, 2-(3'-Oxopropyl)-1,3-dioxan
und entsprechende 2-Methyl-, 2-Äthyl-, 2-Propyl-, 2-Iso-
25 propyl-, 2-Butyl-, 2-Isobutyl-, 2-sek-Butyl-, 2-tert.-Bu-
tyl-homologe.

Die Umsetzung wird im allgemeinen im ersten Schritt bei ei-
ner Temperatur von 40 bis 200, vorzugsweise von 50 bis
30 100°C, drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder dis-
kontinuierlich durchgeführt. Zweckmäßig verwendet man un-
ter den Reaktionsbedingungen inerte Lösungsmittel. Als Lö-
sungsmittel kommen z.B. in Frage: aromatische Kohlenwasser-
stoffe, z.B. Toluol, Äthylbenzol, o-, m-, p-Xylol, Iso-
35 propylbenzol, Methylnaphthalin; aliphatische oder cyclo-

- aliphatische Kohlenwasserstoff, z.B. Heptan, Pinan, Nonan, Benzinfractionen innerhalb eines Siedepunktintervalls von 70 bis 190°C, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dekalin, Hexan, Ligroin, 2,2,4-Trimethylpentan, 2,2,3-Trimethylpentan, 2,3,3-Trimethylpentan, Octan; und entsprechende Gemische. Zweckmäßig verwendet man das Lösungsmittel in einer Menge von 150 bis 10 000 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 300 bis 600 Gewichtsprozent, bezogen auf Ausgangsstoff II.
- 10 Die Reaktion kann wie folgt durchgeführt werden: Ein Gemisch von Ausgangsstoff II, III und Lösungsmittel wird während 2 bis 5,5 Stunden bei der Reaktionstemperatur gehalten. Vorteilhaft wird man das gebildete Wasser noch während der Reaktion kontinuierlich, z.B. durch azeotrope Destillation mit einem geeigneten Lösungsmittel wie Cyclohexan, entfernen. Dann kann die Schiffsche Base zwar aus dem Gemisch in üblicher Weise, z.B. durch fraktionierte Destillation, abgetrennt und mit der isolierten, gereinigten Base der zweiten Schritt der Umsetzung durchgeführt werden. Diese Arbeitsweise wird man aber in der Regel schon aus wirtschaftlichen Gründen nicht wählen, sondern vorteilhaft nach der Reaktion des ersten Schrittes das Lösungsmittel abdestillieren, ein für den zweiten Schritt geeignetes Lösungsmittel zusetzen und den zweiten Reaktionsschritt bei der Reaktionstemperatur durchführen.
- 20 Die Umsetzung des zweiten Schrittes wird in der Regel bei einer Temperatur von 0 bis 250°C, vorzugsweise von 40 bis 190°C, drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Zweckmäßig verwendet man unter den Reaktionsbedingungen inerte Lösungsmittel wie Alkanole und Cycloalkanole wie n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, Glykol, Glycerin, n-Propanol, Isopropanol, Amylalkohol, Cyclohexanol, 2-Methyl-4-pentanol, Äthylenglykolmonoäthyläther, 2-Äthyl-hexanol, Methylglykol und insbesondere

0003304

Äthanol, Methanol; cyclische Äther wie Tetrahydrofuran oder Dioxan; die schon für den ersten Reaktionsschritt genannten Lösungsmittel. Bevorzugt kommen die schon für den ersten Schritt genannten Lösungsmittelmengen in Betracht.

5

Die Umsetzung wird in Gegenwart von Wasserstoff, zweckmäßig im Überschuß, im allgemeinen in einer Menge von 3 bis 25, vorzugsweise von 3 bis 50 Molprozent, bezogen auf Ausgangsstoff II, durchgeführt. Man kann den Wasserstoff kontinuierlich oder diskontinuierlich der Reaktion zuführen und/oder den Katalysator selbst nach einer bestimmten Reaktionszeit wieder frisch mit Wasserstoff beladen. Bevorzugte Hydrierkatalysatoren sind im allgemeinen ein oder mehrere Metalle mit einer Ordnungszahl zwischen 24 und 29, in der Regel Kobalt-, Kupfer-, Mangan- und/oder Nickelkatalysatoren, z.B. entsprechende Sinterkatalysatoren. Die Metalle können im Katalysator auch in Form ihrer Oxide und/oder im Gemisch mit Phosphorsäure vorliegen.

10

15

20

25

30

35

Vorteilhafte Katalysatoren der genannten Art enthalten zwischen 3 und 30 Gewichtsprozent Kupfer, 0,5 und 10 Gewichtsprozent Mangan und 10 bis 80 Gewichtsprozent Kobalt oder Nickel. Hierzu treten gegebenenfalls 0,1 bis 5 Gewichtsprozent Phosphorsäure, bezogen auf die Metallmenge. Der Hydrierkatalysator wird in der Regel bei der Umsetzung in einer Menge von 5 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf Ausgangsstoff II, verwendet. Er kann im Gemisch mit einem für die Umsetzung geeigneten Trägermaterial, z.B. Siliciumdioxid, zur Anwendung gelangen, wobei zweckmäßig die Menge des Katalysators 10 bis 40 Gewichtsprozent des Gemisches von Katalysator und Träger beträgt. In der Regel werden dem Reaktionsgemisch am Anfang und im Verlauf der Umsetzung solche Mengen an Wasserstoff zugeführt, daß sich bei der Umsetzungstemperatur stets ein entsprechender Reaktionsdruck, zweckmäßig zwischen 150 und 300 bar, einstellt.

0003304

Die Umsetzung wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 22 bis 200°C, vorzugsweise von 25 bis 160°C, diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt. Zur entsprechenden Druckeinstellung können auch inerte Gase wie Stickstoff, verwendet werden.

Zweckmäßig verwendet man ebenfalls Kupferchromitkatalysatoren, z.B. entsprechende Kupfer-Chromoxitkatalysatoren wie die von H. Adkins verwendeten Kupferchromite. Sie enthalten beispielsweise Kupfer-Chrom-Spinell (CuCr_2O_4) oder Gemische im Verhältnis 5 CuO : 4 Cr_2O_3 bzw. gehen von solchen Verbindungen aus und können noch andere Oxide, hauptsächlich die der Erdalkalimetalle wie Barium, Calcium oder Magnesium enthalten. Das Kupferchromit kann zweckmäßig durch Ausfällung von Kupfer-Ammoniumchromat aus Kupfernitrat-Ammoniumchromatlösungen, Zersetzung des Kupfer-Ammoniumchromats bei erhöhter Temperatur und Behandeln des so erhaltenen Kupferchromits mit 10-prozentiger Essigsäure (Herauslösen überschüssigen Kupferoxids) hergestellt werden. Ebenfalls kann man das Kupfer-Ammoniumchromat bei niedrigerer Temperatur zersetzen und die Reduktion des Kupferchromits in Methanol mit Wasserstoff bei 100 bis 200 bar vornehmen. Bezüglich der Herstellung von Kupferchromitkatalysatoren wird auf Houben-Weyl, loc. cit., Band 4/2, Seiten 180 bis 183 und Journal of Applied Chemistry, Band 5 (1955), Seiten 289 bis 295, verwiesen. Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart von Kupferchromitkatalysatoren bei einer Temperatur von 22 bis 200°C, vorzugsweise 90 bis 190°C, diskontinuierlich oder kontinuierlich unter Druck, zweckmäßig 50 bis 300, insbesondere von 140 bis 280 bar, durchgeführt.

Vorteilhaft sind auch Kobalt- oder Nickel-Sinterkatalysatoren, die bis zu 30 Gewichtsprozent Kupfer, Mangan, Eisen und/oder Chrom enthalten können; vorzugsweise gelangen

0003304

Raney-Nickel und Raney-Kobalt zur Verwendung. Solche Hydrierkatalysatoren werden in der Regel in Mengen von 0,5 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf Ausgangsstoff II, zugesetzt. Die Umsetzung findet bei einem Reaktionsdruck zwischen 50 und 300 bar, kontinuierlich oder diskontinuierlich, statt; vorgenannte Reaktionstemperaturen kommen in Frage.

Man kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Palladium und/oder seinen Verbindungen, im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gewichtsprozent Palladium als feinverteiltes Metall und/oder berechnet als Palladium in Gestalt seiner feinverteilten Verbindungen, bezogen auf Ausgangsstoff II, durchführen.

So können z.B. als Isomerisierungskatalysatoren Palladiummohr, Palladiumpulver, Palladiumbromid, -arsenid, -cyanid, -chlorid, -nitrat, -jodid, -oxid, -sulfid, -sulfat oder Komplexsalze wie Tetrachlorpalladate, Tetraamin- oder Diaminpalladiumchloride, Hexachlorpalladate, verwendet werden. Vorteilhaft können die genannten Katalysatoren auch in bekannter Weise auf Träger, z.B. Aktivkohle, Bariumsulfat, Kieselgel oder Zeolithe aufgebracht und solche Trägerkatalysatoren für die Isomerisierung verwendet werden. Die Herstellung solcher Trägerkatalysatoren kann sich in beliebiger Weise, z.B. durch Tränken des Trägers, mit entsprechenden Lösungen der Palladiumsalze, durch Verkneten bzw. Mischen unter Vermahlen der Komponenten, vollziehen. Bezüglich Details der Herstellung von Katalysatoren, insbesondere Trägerkatalysatoren, wird auf Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 4/2, Seiten 137 ff, verwiesen. In entsprechender Weise können auch Platin und/oder seine Verbindungen, z.B. Platinoxid, als Hydrierkatalysatoren verwendet werden. Die Umsetzung wird mit Wasserstoff, zweckmäßig in einer Menge von 1 bis 50, vorzugsweise von 5 bis 25 Molprozent, bezogen auf Ausgangsstoff II, durch-

0003304

geführt. Man kann den Wasserstoff kontinuierlich oder diskontinuierlich der Reaktion zuführen und/oder den Katalysator selbst nach einer bestimmten Reaktionszeit wieder frisch mit Wasserstoff beladen. Man setzt den Ausgangsstoff II in der Regel bei einer Temperatur zwischen 20 und 200°C, vorzugsweise zwischen 50 und 150°C, drucklos oder unter Druck, z.B. 10 bis 100 bar, um.

Die Umsetzung des zweiten Schrittes kann wie folgt durchgeführt werden: Man gibt das Lösungsmittel in den Reaktor, der das vom Lösungsmittel des ersten Schrittes befreite Reaktionsgemisch enthält, setzt den Hydrierkatalysator zu und spült den Reaktionsraum mit Stickstoff. Dann wird Sauerstoff bis zu vorgenanntem Reaktionsdruck eingepreßt. Nun wird das Reaktionsgemisch auf vorgenannte Temperatur gebracht und solange bei dieser Temperatur unter Einleitung von weiterem Wasserstoff gehalten, bis kein Wasserstoff mehr durch die Reaktion verbraucht wird; im allgemeinen beträgt diese Reaktionszeit von 2 bis 8 Stunden, zweckmäßig bei tieferer Temperatur zwischen 4 und 12 Stunden, bei höherer Temperatur 2 bis 6 Stunden. Nun wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und filtriert. Aus dem Filtrat wird der Endstoff nach den üblichen Methoden, z.B. durch Eindampfen des Filtrats, abgetrennt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Umsetzung einbadig durchgeführt, indem man in vorgenannter Weise den ersten Schritt der Reaktion bei der Reaktionstemperatur des ersten Schrittes durchführt, Hydrierkatalysator zugibt und den zweiten Schritt der Reaktion, gegebenenfalls unter Temperaturerhöhung, durchführt.

Die nach dem Verfahren der Erfindung herstellbaren Verbindungen sind wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von Farbstoffen und Schädlingsbekämpfungsmitteln. Insbe-

0003304

sondere önnen sie durch Acylierung des Stickstoffatoms in N-substituierte Verbindungen umgewandelt werden, die Wirkstoffe zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen und Bakterien darstellen. Diese N-Acylverbindungen besitzen sowohl präventive als auch kurative Wirkung gegen phytopathogene Pilze an Kulturpflanzen wie beispielsweise Getreide, Mais, Reis, Gemüse, Zuckerrüben, Soja, Erdnüssen, an Obstbäumen, Zierpflanzen, vor allem aber an Reben, Hopfen, Gurkengewächsen (Gurken, Kürbis, Melonen) und Solanaceen wie Kartoffeln, Tabak und Tomaten.

Mit diesen Wirkstoffen können an Pflanzen oder Pflanzenteilen (Früchte, Blüten, Laubwerk, Stengel, Knollen, Wurzeln) auftretende Pilze eingedämmt oder vernichtet werden, wobei auch später zuwachsende Pflanzenteile von derartigen Pilzen verschont bleiben. Sie können ferner zur Behandlung von Saatgut (Früchte, Knollen, Körner) und Pflanzenstecklingen zum Schutz vor Pilzinfektionen eingesetzt werden. In diesem Zusammenhang wird auf die deutschen Offenlegungsschriften 2 350 944, 2 515 091, 2 515 113, 2 513 730, 2 513 732, 2 513 788 und 2 513 789 und die dort beschriebenen Verwendungen sowie auf die zum Stand der Technik genannten Veröffentlichungen verwiesen.

Die in den folgenden Beispielen aufgeführten Teile bedeuten Gewichtsteile.

Beispiel 1

121 Teile 2,6-Dimethylanilin in 400 Teilen Cyclohexan werden in einem Rührkessel mit 128 Teilen Brenztraubensäureäthylester versetzt. Man erhitzt das Gemisch während 3,5 Stunden bei 70°C, wobei 18 Teile Wasser azeotrop abdestilliert werden. Man destilliert Cyclohexan ab, setzt 400 Teile Tetrahydrofuran und 30 Teile Raney-Nickel zu,

0003304

5 leitet das Gemisch in einen nachfolgenden Autoklaven, spült
den Autoklaven dreimal mit Stickstoff und gibt Wasserstoff
bis zu einem Druck von 200 bar zu. Nach 3 Stunden ist der
Wasserstoffdruck auf 175 bar gesunken. Der Wasserstoffdruck
10 wird nun erneut auf 200 bar erhöht; anschließend wird der
Autoklav auf 50°C erwärmt. In den folgenden 3 Stunden wer-
den noch 5 bar Wasserstoff aufgenommen, insgesamt werden
2,2 Teile Wasserstoff verbraucht. Nach Entspannen des Au-
toklaven, Abtrennung des Nickels durch Filtration unter
Stickstoff und Destillation des Filtrats erhält man 208
Teile (94 % der Theorie) 2-(2',6'-Dimethylphenylamino)-
propionsäureäthylester vom Kp (0,3 mbar) 101°C.

Beispiel 2

15

Die Umsetzung wird analog Beispiel 1, jedoch einbadig ohne
Zusatz von Tetrahydrofuran und ohne Abtrennung des Cyclo-
hexans durchgeführt. Man erhält 200 Teile (90,5 % der Theo-
rie) 2-(2',6'-Dimethylphenylamino)-propionsäureäthylester
20 vom Kp (0,3 mbar) 101°C.

Beispiele 3 bis 11

25 Analog Beispiel 1 werden die folgenden Umsetzungen durch-
geführt, deren Reaktionsbedingungen die Tabellen 1 und 2
zeigen.

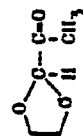
30

35

0003304

Tabelle 1

1. Reaktionsschritt (Herstellung der Schiffschen Base)

Beispiel	Ausgangsstoff II	Teile Ausgangsstoff II	Ausgangsstoff III	Teile Ausgangsstoff III	Lösungsmittel (Teile)	Reaktionszeit (Stunden)	Temperatur (°C)
3	2-Methyl-6-Äthylanilin	135	α -Formylpropionsäuremethylester [OCH-CH-CO ₂ CH ₃] CH ₃	116	Toluol (300)	4,5	85
4	2-Methyl-6-Äthylanilin	216	2-Formyl-2-methylpropionsäuremethylester [OCH-CH-CO ₂ CH ₃] CH ₃	191	Toluol (500)	5	85
5	2-Methyl-6-Äthylanilin	40,5	2-Methyl-2-formyl-(1,3-dioxolan) OCH-CH-CO ₂ CH ₃ CH ₃	34,8	Cyclohexan (250)	5	70
6	2-Methyl-6-Äthylanilin	58		81	Toluol (250)	5,5	85
7	2,6-Dimethylanilin	121	Brenztraubensäuremethylester	112	Cyclohexan (400)	4,5	70
8	2,6-Dimethylanilin	121	Brenztraubensäuremethylester	112	Toluol (400)	4	85
9	2-Methyl-6-Äthylanilin	135	Brenztraubensäuremethylester	112	Cyclohexan (300)	5	70
10	2-Methyl-6-Äthylanilin	135	Brenztraubensäuremethylester	128	Toluol (300)	5	85
11	2-Methyl-6-Äthylanilin	65	Mesoalsäuredimethylester	38	Toluol (150)	2	85

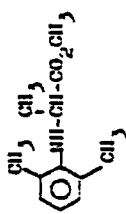
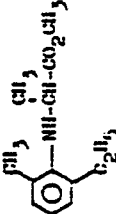
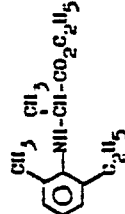
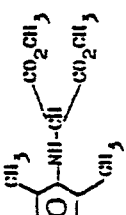
0003304

Tabelle 2 - 2. Reaktionsschritt (Hydrierung)

Beispiel	Lösungsmittel (Teile)	Katalysator (Teile)	H ₂ -Druck (bar)	Verbrauch in Teilen H ₂	Temperatur in °C	Zeit (Stunden)	Einfüllstoff	Ausbeute in Teilen (% der Theorie)	Kp (°C) in mbar
3	Methanol (500)	Raney-Nickel (30)	150	2	110	6		196 (84)	105-108/0,2
4	Methanol (300)	Raney-Nickel (20)	150	3,2	90	6		367 (92)	110-115/0,2
5	Methanol (100)	CuCr ₂ O ₄ (10)	250	0,6	160	6		16,5 (66)	98-99/0,1
6	Methanol (200)	CuCr ₂ O ₄ (20)	250	0,8	160	6		68 (72)	95/0,1
7	Tetrahydrofuran (400)	Raney-Nickel (30)	200	2,1	25	8		188 (91)	87-89/0,2

0003304

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel	Lösungsmittel (Teile)	Katalysator (Teile)	H ₂ -Druck (bar)	Verbrauch in Teilen H ₂	Tempera- tur (°C)	Zeit (Stun- den)	Endstoff	Ausbeute in Teilen (% der Theorie)	Kp (°C) in mbar
8	Methanol (200)	Palladium (5 Gew.-% auf Aktivkohle) (10)	100	2,1	70	6		190 (92)	87-89/0,2
9	Tetrahydrofuran (400)	Raney-Nickel (30)	200	2,1	30	0		197 (89)	91-93/0,2
10	Äthanol (500)	Raney-Nickel (20)	150	2,1	90	3		211 (90)	95-97/0,2
11	Methanol (350)	Raney-Nickel (10)	150	0,7	90	4		71 (90)	117-119/0,2

0003304

Beispiele 12 bis 14 (Verwendung)

a) Herstellung der Acylverbindung:

- 5 25 Teile 3-(2'-Methyl-6'-äthylphenylamino)-2,2-dimethylpropionsäuremethylester aus Beispiel 4 werden in 100 Teilen Toluol gelöst und mit 13 Teilen Natriumhydrogencarbonat versetzt. Dann werden 12 Teile Chloracetylchlorid bei 0 bis 5°C unter starkem Rühren zugesetzt. Nach 10 Stunden Rühren bei 20°C wird das abgeschiedene Natriumchlorid durch Fil-
- 10 tration abgetrennt. Das Filtrat wird dreimal mit 150 Teilen Wasser extrahiert. Nach Abdestillieren des Toluols bei 20 mbar verbleiben 30,6 Teile N-Chloracetyl-3-(2'-Methyl-6'-äthylamino)-2,2-dimethylpropionsäuremethylester.

15

NMR: δ = 3,7 ppm (CH_2Cl) 2 H
3,2 ppm (CO_2CH_3) 3 H

- 20 Entsprechend werden die Endstoffe aus Beispiel 5 und 6 zu den Acylverbindungen umgesetzt.

b) Biologische Verwendung:

- 25 Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit 300 cm³ Inhalt und lehmiger Sand mit etwa 1,5 Prozent Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen entsprechend Tabelle 3 werden nach Arten getrennt flach eingesät. Unmittelbar danach besprüht man unter Vorauflaufbehandlung mit den Wirkstoffen die Erdoberfläche. Sie werden in Wasser als Verteilungsmittel suspendiert (2 kg/ha Wirkstoff in 3 000 Liter Wasser) und mittels fein verteilender Düsen versprüht.
- 30 Nach dem Aufbringen der Wirkstoffe werden die Gefäße leicht beregnet, um Keimung und Wachstum in Gang zu bringen und auch gleichzeitig die Wirkstoffe zu aktivieren. Danach
- 35 deckte man die Gefäße mit durchsichtigen Plastikhabern ab,

0003304

bis die Pflanzen angewachsen sind. Die Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen und verhindert das Verdampfen leicht flüchtiger Substanzen.

- 5 Die Aufstellung erfolgt im Gewächshaus, wobei eine Temperatur von 15 bis 40°C während 6 Wochen eingehalten wird. Tabelle 4 enthält die Wirkstoffe, die jeweiligen Dosierungen in kg/ha Wasserstoff und die Testpflanzenarten. Bewertet wird nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet
- 10 0 keine Schädigung oder normaler Auflauf und 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Sproßteile.

15

20

25

30

35

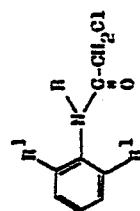
0003304

Tabelle 3 - Liste der Pflanzennamen

Lateinische Bezeichnung	Abkürzung in Tabelle	Deutscher Name	Englischer Name
Arachys hypogaea	Arach. hyp.	Erdnuß	peanut (groundnut)
Beta vulgaris	Beta vulg.	Zuckerrübe	sugarbeets
Bromus spp.	Bromus spp.	Trespenarten	brome spp.
Digitaria spp.	Digit. spp.	Fingerhirsen	crabgrass
Echinochloa crus galli	Echino. c.g.	Hühnerhirse	barnyardgrass
Cyperus spp. (C. ferax Cyperus difformis)	Cyperus spp.	Cypergras (aus Samen)	annual seedges (grown from seeds)
Glycine max	Glyc max	Sojabohne	soybeans
Triticum aestivum	Tritic. aes	Weizen	wheat

0003304

Tabelle 1 - Selektive herbizide Wirkung bei Vorrundlaufanwendung im Getreideanbau



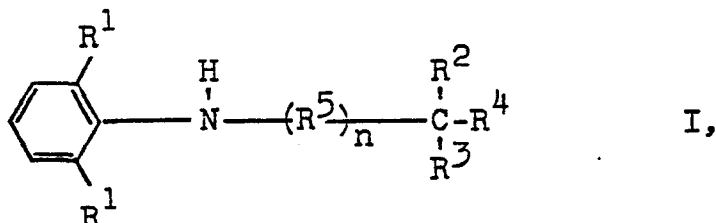
Beispiel	Substitutionen	Testpflanzen und % Schädigung										
		H ¹	H ¹	kg/ha a. d.	Beta vulg.	Nlyo. max.	Pyritio. per.	Ilorinus spp.	Digit. spp.	Kohlno. a. d.	Cyperus spp. hyp.	Arnica hyp.
12		C ₂ H ₅	CH ₃	2,0	0	10	0	90	100	98	100	0
13		CH ₃	CH ₃	2,0	0	0	-	40	-	98	100	0
14		C ₂ H ₅	CH ₃	2,0	0	-	0	-	-	80	-	-
Vergleich	N-Isopropyl- chloracetanilid			2,0	36	5	42	70	95	89	55	-

(- bedeutet nicht geprüft)

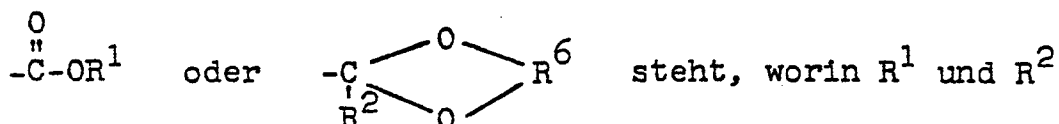
(- bedeutet nicht geprüft)

Patentansprüche

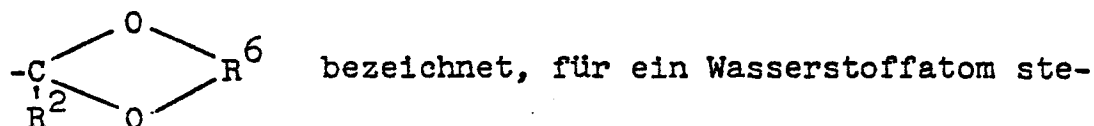
1. Verfahren zur Herstellung von N-substituierten 2,6-Dialkylanilinen der Formel



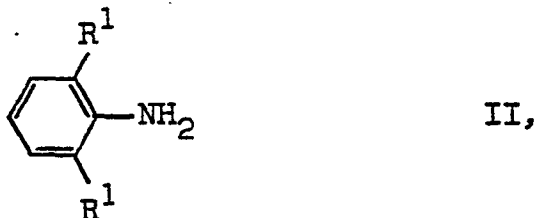
10 worin die einzelnen Reste R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen Rest bedeuten, R² auch ein Wasserstoffatom bezeichnen kann, R⁴ für den Rest



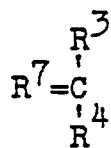
die vorgenannten Bedeutungen haben und R⁶ einen aliphatischen Rest bedeutet, R³ auch, wenn R⁴ den Rest



oder eine ganze Zahl bezeichnet, durch Umsetzung von aromatischen Aminen mit Carbonylverbindungen und Hydrierung der gebildeten Schiffschen Base, dadurch gekennzeichnet, daß man 2,6-Dialkylaniline der Formel



worin R¹ die vorgenannte Bedeutung hat, mit Carbonylverbindungen der Formel

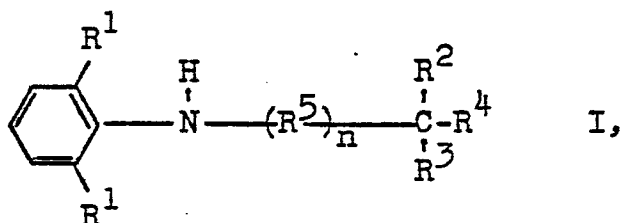


III,

5 worin R^3 und R^4 die vorgenannte Bedeutung besitzen, R^7 zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom den Rest $O=C$ oder den Rest $O=C-\underset{\text{H}}{(R^5)}-\underset{\text{H}}{C}-R^2$ bedeutet, worin R^2

10 und R^5 die vorgenannten Bedeutungen besitzen und z 0 oder eine ganze Zahl bezeichnet, umgesetzt und in einem zweiten Schritt die so gebildete Schiffsche Base mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators hydriert.

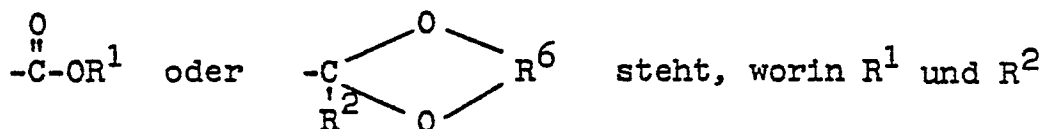
15 2. N-substituierte 2,6-Dialkylaniline der Formel



20

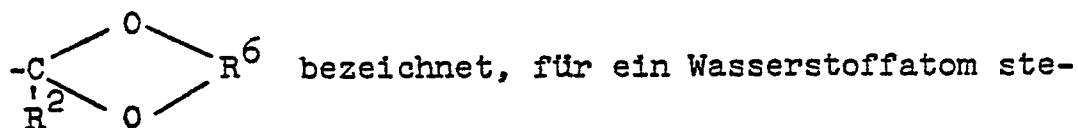
worin die einzelnen Reste R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen Rest bedeuten, R^2 auch ein Wasserstoffatom bezeichnen kann, R^4 für den Rest

25



30

die vorgenannten Bedeutungen haben und R^6 einen aliphatischen Rest bedeutet, R^3 auch, wenn R^4 den Rest



35

oder eine ganze Zahl bezeichnet, wobei, wenn beide

0003304

Reste R^1 eine Methylgruppe, Äthylgruppe oder Isopropyl-
gruppe oder der eine Rest R^1 eine Methylgruppe und der
andere Rest R^1 eine Äthylgruppe, Isopropylgruppe oder
sek.-Butylgruppe bedeuten und wenn gleichzeitig n 0 und
5 R^2 ein Wasserstoffatom und R^4 den Rest

$\overset{\text{O}}{\parallel}$
 $-\text{C}-\text{OCH}_3$ oder $\overset{\text{O}}{\parallel}$
 $-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$ bezeichnen, R^3 einen aliphati-
schen Rest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen oder einen
durch über ein Heteroatom mit dem Kohlenstoffatom ver-
10 bundene Substituenten substituierten Methylrest bedeutet.

15

20

25

30

35